

文章编号 : 0254 - 5357(2007) 06 - 0441 - 05

磷灰石结晶法降低天然水体中磷浓度 II. 反应物浓度及其他影响条件试验

胡明月, 黄怀曾

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要 : 在磷灰石、钙、氟的共同作用下, 可以使水体中的磷浓度显著降低。以此为基础, 在含磷水溶液中调节反应物(磷灰石、钙、氟) 浓度, 通过监测水溶液中磷浓度的变化, 探讨了加入物浓度对降磷效果的影响, 初步确定了适合的反应物加入量, 并试验了其他因素如震荡作用和催化剂对降磷的影响。最后探讨了固化沉淀的反应速率。

关键词 : 天然水体富营养化 ; 磷 ; 磷灰石 ; 结晶法

中图分类号 : X132 ; O613. 62 文献标识码 : A

Reduction of the Phosphorus Concentration in Natural Water by Crystallization of Phosphorite II. Effect of Reactant Concentration and Other Influencing Factors on Phosphorus Reduction

HU Ming-yue, HUANG Huai-zeng

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract : It is proved that adding some reactants, such as F, Ca and phosphorite, to solution containing phosphorus can markedly reduce the phosphorus contents in the solutions. Based on this fact, the dosage of the reactants have been optimized for phosphorus reduction. The other factors affecting the phosphorus reduction, such as shaking, adding of the catalysts and etc. are discussed. And the reaction rate for the precipitate solidification is also discussed.

Key words : eutrophication of natural water ; phosphorus ; phosphorite ; crystallization

人类可获得的地表淡水仅占地球水资源的 0. 632%^[1]。部分湖泊水库富营养化的爆发对水体造成极大危害, 使淡水资源更加珍贵。富营养化的重要控制因素为磷, 目前降磷的方法主要包括工程清淤^[2-3]、生物吸附^[4-5]以及各种物理化学方法^[6-9]。

在含磷溶液中引入 F、Ca 及磷灰石晶体 [Ca₅(PO₄)₃(F, Cl, OH)] 可以有效地降低水溶液

中磷浓度^[10]。加入的 F、Ca 及磷灰石晶体的浓度不同会产生不同的降磷效果, 找到一个合适的反应物的加入量, 可以为将来的工程利用提供更好的实验依据。搅拌和震荡一般会促进化学反应的进行, 而适当的催化剂更是可以使一个本来难以进行的化学反应得以顺利进行。为进一步探讨实验的影响因素, 本文分别进行了加入物浓度实验、振荡实验、催化剂实验, 并监控了反应速率。

收稿日期 : 2006-12-26 ; 修订日期 : 2007-09-12

基金项目 : 国家重点基础研究发展规划项目资助 (G1999045709)

作者简介 : 胡明月 (1977 -) , 女, 吉林省吉林市人, 助理研究员, 从事测试方法研究工作。E-mail : luna010_w@163. com。

1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

1.1.1 等离子体光谱仪

需要测定的溶解磷浓度在几个 $\mu\text{g/L}$ 水平上,而传统的分光光度法对磷(正磷酸盐)的检出限为 $10 \mu\text{g/L}$,不能满足要求。又因为磷的激发能较高且光谱灵敏线位于远紫外区,一般的光谱仪也难以准确测定。本文采用 SPECTRO CIROS^{CCD} EOP 型等离子体光谱仪(德国 Spectro 公司),这台仪器采用灵敏度较高的水平炬管,密闭充氩自净化光室,使波长覆盖扩展到 120 nm 的远紫外区,可以选用最灵敏的 P 177.495 nm 谱线,通过各种条件的调节,实际的检出限可以达到 $1 \mu\text{g/L}$,满足本研究对痕量磷的测定要求。最终结果中列出的磷浓度都是 3 次测定的平均值。

仪器主要工作条件为:功率 1400 W ,冷却气流量 12 L/min ,辅助气流量 1 L/min ,雾化气流量 0.75 L/min 。

1.1.2 离子色谱仪

DX 600 型离子色谱(美国 Dionex 公司),测定溶液中的 F、Cl,仪器工作条件见表 1。

表 1 离子色谱工作条件

Table 1 Operating conditions of ion chromatography

工作参数	设定值	工作参数	设定值
温度	$30 \text{ }^\circ\text{C}$	淋洗液	$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$
检测器	电导	淋洗液流量	1.2 mL/min
抑制器电流	30 A	进样体积	$25 \mu\text{L}$
分析柱类型	AS 14	运行时间	14 min

1.2 主要试剂

$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯; CaCl_2 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、NaF、NaCl 均为优级纯;磷灰石粉末磨细过 0.074 mm (200 目)筛;所用水为电阻率大于 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 的 Milli-Q 高纯水。

2 结果与讨论

2.1 反应物浓度影响实验

2.1.1 钙浓度的影响实验

实验时溶液中 P 和 F 含量固定,加入不等量 Ca,追踪动态变化过程中 P、F 和 Ca 浓度的衰减状况。共配制 5 份溶液,分别编号为 D1、D2、D3、D4、D5,每份溶液体积为 500 mL ,P 以 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

引入,P 浓度均为 5 mg/L ;F 以 NaF 引入, F^- 浓度均为 5 mg/L ;磷灰石加入量为 1 g ,平均粒度为 0.074 mm 。Ca 以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 引入,使 5 份溶液中 Ca 浓度分别为 $20 \mu\text{g/mL}$ 、 $40 \mu\text{g/mL}$ 、 $70 \mu\text{g/mL}$ 、 $100 \mu\text{g/mL}$ 、 $150 \mu\text{g/mL}$ 。定期检测溶液中的 Ca、F、P 浓度,分析结果见表 2,并定期监测溶液的 pH 值,结果见表 3。

表 2 钙浓度的影响实验中磷、氟、钙的浓度变化

Table 2 Concentration changes of P, F, Ca in calcium influencing test

元素	编号	$\rho_{\text{W}}(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				
		第 1 天	第 2 天	第 3 天	第 4 天	第 5 天
P	D1	3.524	0.712	0.092	0.147	0.070
	D2	4.866	0.953	0.111	0.092	0.017
	D3	7.700	1.897	0.968	0.825	0.315
	D4	5.320	0.417	0.049	0.067	0.013
	D5	4.289	0.374	0.076	0.062	0.011
F	D1	4.407	3.552	3.434	3.178	3.243
	D2	4.838	3.759	3.567	3.349	3.351
	D3	5.451	3.932	3.693	3.625	3.443
	D4	4.956	3.544	3.313	3.065	3.058
	D5	4.716	3.545	3.337	3.205	3.177
Ca	D1	16.5	16.0	16.8	16.5	14.8
	D2	34.3	34.3	36.8	37.0	32.6
	D3	72.5	69.0	68.9	69.1	61.1
	D4	71.4	101.5	104.2	106.5	93.7
	D5	163.2	171.2	174.1	177.5	157.1

表 3 钙浓度影响实验中溶液的 pH 值变化

Table 3 pH changes of solution in calcium influencing test

取样序号	pH 值				
	D1	D2	D3	D4	D5
1	7.18	7.04	6.87	6.89	6.79
2	6.97	6.83	6.53	6.54	6.31

由表 2 可见,在实验的前 5 天,F、P 浓度急骤下降,此后,变化幅度不大。在 1000 mL 水中,Ca 最低投入量为 $20 \mu\text{g/mL}$,至实验结束溶液中 Ca^{2+} 的水平仍保留在 $14.8 \mu\text{g/mL}$;Ca 浓度增加至 $150 \mu\text{g/mL}$,溶液中 Ca 的浓度下降 $6 \mu\text{g/mL}$ 左右,水中仍保留有过量的 Ca^{2+} 。随着水中 Ca 浓度增加,对 P 浓度下降发挥的作用不大,在 Ca 浓度加入量为 $40 \mu\text{g/mL}$ 时,即可达到极佳的降 P 效果;F 浓度仅由初始的 $5 \mu\text{g/mL}$ 降低至 $3.177 \sim 3.443 \mu\text{g/mL}$,

保持在相对稳定的较高水平。

2.1.2 氟浓度的影响实验

实验时溶液中 P 和 Ca 含量固定,引入不同浓度的 F^- ,通过检测 P、Ca 及 F 浓度,确定其中 F 起的作用,以及合适的 F 浓度。共配制 4 份溶液,编号为 E1、E2、E3、E4,其中 E1、E2 体积为 1000 mL, E3、E4 体积 50 mL。P 以 $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ 引入, P 浓度均为 $5 \mu\text{g/mL}$; Ca 以 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 引入,浓度均为 $100 \mu\text{g/mL}$,磷灰石加入量为 2 g/L ,粒度 0.074 mm ; F 以 NaF 引入,使 E1、E2、E3、E4 中 F^- 浓度分别为 $1.5 \mu\text{g/mL}$ 、 $2.5 \mu\text{g/mL}$ 、 $5.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $10 \mu\text{g/mL}$ 。定期检测溶液中 P、F、Ca 浓度(共取样 5 次),结果见表 4,定期对 pH 值进行监测,结果见表 5。

表 4 氟浓度影响实验中磷、钙、氟的浓度变化

Table 4 Concentration changes of P, Ca, F in fluorine influencing test

元素	编号	$\rho_B/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$				
		第 1 次	第 2 次	第 3 次	第 4 次	第 5 次
P	E1	3.751	0.405	0.082	0.106	0.023
	E2	2.826	0.055	0.049	0.061	0.003
	E3	1.559	0.046	0.043	0.056	0.007
	E4	1.055	0.045	0.049	0.053	0.007
Ca	E1	101.6	101.6	101.6	101.6	101.6
	E2	100.8	98.3	97.6	100.7	100.8
	E3	107.2	106.5	104.6	106.9	107.2
	E4	110.9	110.4	109.4		110.9
F	E1	1.226	0.65	0.720	0.648	0.583
	E2	2.161	1.688	1.690	1.651	1.643
	E3	4.131	3.738	3.636	3.709	3.609
	E4	8.444	7.568	7.517	7.647	7.623

表 5 氟浓度影响实验中溶液的 pH 值变化

Table 5 pH changes of solution in fluorine influencing test

取样序号	pH 值			
	E1	E2	E3	E4
1	6.54	6.77	6.86	6.87
2	6.27	6.56	6.73	6.77

由表 4 可见,水中 F^- 初始浓度为 $1.5 \mu\text{g/mL}$, P 浓度下降至 $0.023 \mu\text{g/mL}$, F 的残留浓度为 $0.583 \mu\text{g/mL}$, F 浓度增加至 $2.5 \mu\text{g/mL}$ 、 $5.0 \mu\text{g/mL}$ 、 $10 \mu\text{g/mL}$, 降 P 效果水平相当,实验至 14 天时,水中溶解 P 浓度分别为 0.003 、 0.007 、 $0.007 \mu\text{g/mL}$, F 的残留量依次为 1.643 、 3.609 、 $7.623 \mu\text{g/mL}$ 。整个实验

过程中 Ca 的浓度几乎不变,这与 D 系列 Ca 浓度影响实验中溶液的 Ca^{2+} 浓度保持较高水平(D4、D5)的反常现象同出一辙,可能受分析误差的困扰。我国生活饮用水水质标准规定 F 含量不得超过 $1.0 \mu\text{g/mL}$ 。为防止二次污染,需要两者兼顾,既起到降 P 效果,又不能增加水中 F 的负荷,从实验结果来看,以选择较低的 F 浓度为宜。

2.1.3 磷灰石加入量实验

实验时溶液中 F 和 Ca 的含量固定,加入不等量磷灰石,了解沉淀过程中 P 浓度的变化。共配制 5 份溶液,编号分别为 F1、F2、F3、F4、F5,每份溶液体积均为 500 mL 。F 以 NaF 引入, F 浓度为 $5 \mu\text{g/mL}$; Ca 以 $CaCl_2$ 引入, Ca 浓度均为 $100 \mu\text{g/mL}$; P 以 $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ 引入, P 浓度均为 $5 \mu\text{g/mL}$,其中 F1 中未加入磷灰石, F2、F3、F4、F5 分别中加入磷灰石 10 mg 、 100 mg 、 500 mg 、 2500 mg 。定期检测溶液中 P 浓度的变化,结果见图 1,并定期对溶液的 pH 值进行监测,结果见表 6。

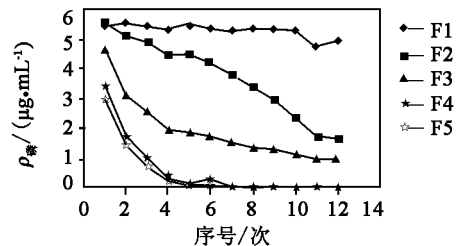


图 1 磷灰石加入量影响实验中磷浓度的变化

Fig. 1 Concentration changes of phosphorus in apatite dosage test

表 6 磷灰石加入量影响实验中溶液的 pH 值变化

Table 6 pH changes of solution in apatite dosage test

取样序号	pH 值				
	F1	F2	F3	F4	F5
1	7.08	6.92	6.99	7.23	7.31
2	6.99	6.81	6.62	7.12	7.76
3	7.01	6.74	6.45	7.32	7.52
4	6.96	6.68	6.51	7.33	7.72
5	7.05	6.55	6.41	7.39	7.69
6	7.02	6.49	6.46	7.29	7.71

由图 1 可见,水溶液中不加入磷灰石晶胞时,即使溶解的 Ca 和 F 足量,溶解 P 降幅甚微。随着

磷灰石量的增加,溶解P浓度在前5 d内急剧锐减,随后进入小幅度微调期,这与加入物组合系列实验相互映照^[1]。当晶胞加入到500 mg以上,在前5天溶解P浓度发生同样的剧烈变化,此后也呈小幅度的微调。微调期后的溶解P浓度基本上维系在一个水平上。由此可见,并非是随着晶胞量的增加,呈现持续下滑的趋势,这为今后治理P污染时控制晶胞投入量提供了实验依据。

不论是D系列Ca浓度影响实验,或者是E系列F浓度影响实验,都反映了溶液中 Ca^{2+} 、 F^- 、 HPO_4^{2-} 浓度之间的相互制约关系。

2.2 振荡试验

在溶解P转化积淀过程中涉及到动力学问题,最常见的是水体流动。借用振荡实验模拟实际情况,为实际应用提供参数。

对反应的溶液进行连续振荡,并和其他条件相同而未进行振荡的溶液进行对比,观察其降P效果的差异。配制2000 mL溶液,P以 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 引入,P浓度为 $5 \mu\text{g}/\text{mL}$;Ca以 CaCl_2 引入,Ca浓度为 $100 \mu\text{g}/\text{mL}$;F以NaF引入,F浓度为 $5 \mu\text{g}/\text{mL}$;磷灰石加入量4 g。将溶液均分两份,一份静置,编号为G1;另一份置于振荡器上振荡,编号为G2,振荡速率100 r/min。实验共进行20 d,取样时间间隔为0、1、3、7、11、19、27、51、123、243、483 h。样品编号为K。期间定期检测溶液中P浓度的变化,结果见图2。

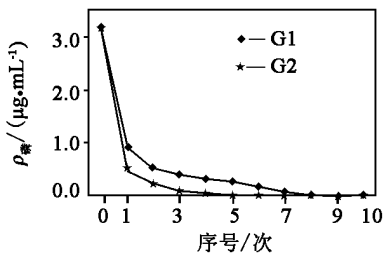


图2 振荡试验溶液中磷浓度的变化

Fig. 2 Phosphorus concentration changes in shaking test

由图2可见,G2中P浓度的下降明显快于G1,但在反应基本稳定以后,两份溶液中P的最终浓度相似,除P率基本相同。试验初期直至第7次取样时(51 h内)振荡效果明显优于静置的效果,振荡下的溶解P浓度由 $3.253 \mu\text{g}/\text{mL}$ 降至 $0.0201 \mu\text{g}/\text{mL}$,静置下的溶解P浓度由 $3.253 \mu\text{g}/\text{mL}$ 减到

$0.053 \mu\text{g}/\text{mL}$,尤其前27 h(至第6次取样),差异更大(图2)。实验中期123 h至实验末期483 h静置状态下的溶解P浓度接近振荡状态下的溶解P浓度。这是因为振荡搅动加速了溶质的扩散和弥散,促使溶质在溶剂中更均一地分布,有利于化学反应的进行和沉淀物生成,溶液接近平衡状态后,再继续振荡搅动,固结沉淀的P不会再析出,溶解的P浓度保留在较低水平上就证实了这一点。

2.3 催化反应实验

自然界中有些物质起着奇妙的催化作用,找到一种自然催化剂,诱导溶解P沉淀,即可以达到去P的目的。牙齿和骨骼的主要成分是羟基磷灰石。医学实验报道,在人工合成牙齿的反应中,木糖醇可促进磷灰石的生长^[2]。本实验以木糖醇为催化剂加入降P溶液中,观察降P的效果。配制1000 mL溶液,实验编号为H。溶液中P以 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 引入,P浓度为 $5 \mu\text{g}/\text{mL}$;Ca以 CaCl_2 引入,Ca浓度为 $100 \mu\text{g}/\text{mL}$;F以NaF引入,F浓度为 $5 \mu\text{g}/\text{mL}$;木糖醇20 g,磷灰石2 g。定期检测溶液中P的浓度,结果见图3。

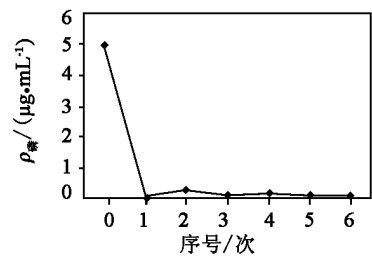


图3 催化反应实验中磷浓度的变化

Fig. 3 Concentration changes of phosphorus in catalytic reaction test

由图3可见,在H系列实验中,加入催化剂木糖醇,溶液中P浓度从实验初期的 $5 \mu\text{g}/\text{mL}$ 下降至实验末的 $0.0504 \mu\text{g}/\text{mL}$ 。表面上看,似乎取得了成效,但不足以说明这是催化剂的功效,与其主体物质组分相同的试验中,只是不加木糖醇,同样可以获得良好的降P效果。这表明木糖醇并没有对反应起明显的促进作用,与医学报道不相符合,原因可能是合成的原生物质、条件和产物不同所致。医学上木糖醇的催化反应实验是在碱性状况、非NaF参与的条件生成羟基磷灰石。

2.4 固化沉降速率试验

固化沉降速率实验的目的是初步确定降P所需的时间。最初两天P浓度变化较快时,相隔较短的时间间隔内连续取样,待反应趋于稳定以后,逐渐加大取样间隔,通过监测所取样品中各元素的浓度变化,制定浓度变化曲线,初步讨论反应速率。

实验中P以 $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ 引入,P浓度为 $5 \mu\text{g/mL}$;Ca以 $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 引入,Ca浓度为 $100 \mu\text{g/mL}$;F以NaF引入,F浓度为 $5 \mu\text{g/mL}$;磷灰石加入量为 2 g/L ,粒度为 0.074 mm ,按2.2节的取样时间间隔试验,结果见图4。

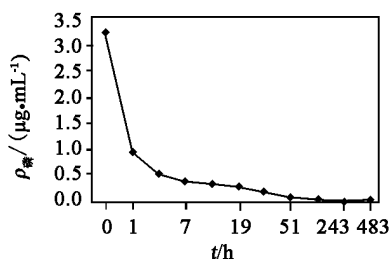


图4 固化沉降速率试验中磷浓度的变化

Fig.4 Concentration changes of phosphorus in precipitate solidification rate test

由图4可见,在固化沉淀速率实验中,总的趋势十分明显,溶解P浓度的下降幅度与时间呈指数关系,尤其是初始第1h,P浓度由 $3.253 \mu\text{g/mL}$ 陡降至 $0.935 \mu\text{g/mL}$,3h降至 $0.501 \mu\text{g/mL}$,之后沉降速率减缓,至51h,P浓度降至 $0.053 \mu\text{g/mL}$,降P率达到98.37%,5d后,P的去除率达到99.78%,至483h,降速趋缓,P浓度降至 $0.0302 \mu\text{g/mL}$ 。这种变化与溶液中沉淀物形成的物理化学过程是一致的,实验初期化学反应强烈,随着沉积物的积累,生成稳定的物质不再析出,溶剂中溶质含量的下降,生成的化合物也日渐减少。沉淀速率的研究可作为工程治理时效选择的依据。

3 结语

通过系列实验得知,当溶解磷浓度为 $5 \mu\text{g/mL}$

时,水中钙离子浓度为 $40 \mu\text{g/mL}$,氟离子浓度为 $1.5 \mu\text{g/mL}$,磷灰石加入量为 2 g/L 时,就可以达到很好的降磷效果,振荡可以加速反应进行。对于在医学中广泛用作生成羟基磷灰石催化剂的木糖醇并不适用于本实验。降磷速率在实验进行的前几个小时内最为剧烈,在3~5d即可达到最佳降磷效果。本文确定的合适的加入物浓度,可以为治理磷污染时投入晶胞及其他反应物的量提供实验依据,而反应速率的研究结果,也可以作为治理污染水体选择有效时间的依据。

4 参考文献

- [1] 李慧韞,张天胜. 磷和水体富营养化[J]. 日用化学产品科学,2002,25(6):15-17.
- [2] 孙傅,曾思育,陈吉宁. 富营养化湖泊底泥污染控制技术评估[J]. 环境污染治理技术与设备,2003,4(8):61-64.
- [3] 王小雨,冯江,胡明忠. 湖泊富营养化治理的底泥疏浚工程[J]. 环境保护,2003(2):22-23.
- [4] 全为民,沈新强,严力蛟. 富营养化水体生物净化效应的研究进展[J]. 应用生态学报,2003,14(11):2057-2061.
- [5] 刘春光,邱金泉,王雯,等. 富营养化湖泊治理中的生物操纵理论[J]. 农业环境科学学报,2004,23(1):198-201.
- [6] Dietfried Donnert, Manfred Salecker. Elimination of Phosphorus from Municipal and Industrial Waste Water[J]. Water Science and Technology,1999,40(4-5):195-202.
- [7] [日]宗宫功. 污水除磷脱氮技术[M]. 北京:中国环境科学出版社,1987:1-15.
- [8] House W A, Casey H. Factors Affecting the Coprecipitation of Inorganic Phosphate with Calcite in Hard Waters[J]. Water Research,1986,20:917-922.
- [9] 聂发辉,项东玲,王平,等. 应用PFS-EM组合工艺处理藻型富营养化原水的研究[J]. 给水排水,2004,30(2):7-11.
- [10] 胡明月,黄怀曾. 磷灰石结晶法降低水体中磷浓度 I. 不同反应物对降磷的影响[J]. 岩矿测试,2005,24(4):249-253.
- [11] 王芸,唐荣银. 再矿化药物的研究进展. 牙体牙髓牙周病学杂志[J]. 2005,15(9):523-526.